



SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZİNDE KARBON NANOTÜP DESTEKLİ Co-Cr-B KATALİZÖRÜN KULLANILMASI

¹Orhan BAYTAR , ²Selman AĞRAK , ³Halil DEMİR , ⁴Ömer ŞAHİN

Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, TÜRKİYE

¹orhanbaytar@siirt.edu.tr, ²namles-@hotmail.com, ³halildemir@siirt.edu.tr, ⁴omersahin@siirt.edu.tr

(Geliş/Received: 05.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

ÖZ: Artan teknoloji ile birlikte hem enerji ihtiyacı artmakta hem de mevcut fosil yakıtların miktarı gün geçtikçe azalmaktadır. Fosil yakıtların azalması ve enerji ihtiyacının artması araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynakları için araştırmaya yönlendirmiştir. Hidrojen enerjisi bu yenilenebilir enerji kaynaklardan bir tanesidir. Sodyum borhidrür(NaBH₄) hidrojen taşıyıcısıdır. Sodyum borhidrür hidrolizinde açığa çıkan hidrojenin yarısının sudan gelmesi büyük bir avantajdır. Bu çalışmada, NaBH₄ hidrolizinde kullanılmak üzere karbon nanotüp destekli(KNT) Co-Cr-B katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET ile gerçekleştirilmiştir. NaBH₄ hidrolizinde NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Desteksiz Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı 3560 ml.g⁻¹.dk⁻¹. iken KNT destekli Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı 6600 ml.g⁻¹.dk⁻¹. olarak belirlenmiştir. NaBH₄ hidroliz aktivasyon enerjisi ve kinetiği tespit edilmiş ve sırasıyla 55,88 kJ/mol ve 0,2 olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, Hidroliz, KNT, Co-Cr-B katalizör

Use of Carbon Nanotube Supported Co-Cr-B Catalyst in the Hydrolysis of Sodium Borohydride

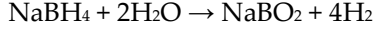
ABSTRACT: With the increasing technology, the need for energy increases and the amount of fossil fuels available decreases over time. The decrease in fossil fuels and the increase in energy needs have prompted researchers to find new sources for renewable energy sources. Hydrogen energy is one of these renewable energy sources. Sodium borohydride (NaBH₄) is a good source and carrier of hydrogen. Half of the hydrogen released in the hydrolysis of NaBH₄ comes from water, which is a great advantage. In this study, carbon nanotube(CNT) supported Co-Cr-B catalyst was synthesized to be used in NaBH₄ hydrolysis. The characterization of the synthesized catalyst was carried out with SEM, EDX, XRD and BET. The effects of parameters such as NaOH concentration, NaBH₄ concentration, amount of catalyst and temperature on NaBH₄ hydrolysis were investigated. While the hydrogen production rate of the unsupported Co-Cr-B catalyst was 3560 ml.g⁻¹.dk⁻¹, the hydrogen production rate of the CNT supported Co-Cr-B catalyst was determined as 6600 ml.g⁻¹.dk⁻¹. The kinetic order of hydrolysis and activation energy of NaBH₄ were found as 0.2 and 55.88 kJ/mol, respectively.

Keywords: Sodium borohydride, Hydrolysis, CNT, Co-Cr-B catalyst

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mobil teknoloji çağında, küresel enerji talebi, yüksek enerji maliyetleri ve çevre sorunlarıyla bağlantılı artan kirlilik nedeniyle fosil yakıt rezervlerinin tüketimini sınırlamak için temiz enerji üretimine olan talebi arttırmaktadır. Hidrojen, doğada bolca bulunan çekici, temiz, yüksek verimli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır(Demirci ve Miele, 2014). Hidrojen bu nedenden dolayı, CO₂ emisyonlu fosil yakıtların yerini alabilir ve artan küresel enerji talebine karşılayabilmektedir. Çoğunlukla otomotiv alanında olmak üzere,

gelecekte en umut verici enerji olarak kabul edilmektedir(Deonikar ve diğ., 2020). Pek çok şirket önümüzdeki günlerde hidrojenle çalışan araçları piyasaya süreceklerdir. Bununla birlikte, güvenliğin ve hidrojenin üretken kullanımının daha fazla ilerlemesi hala gereklidir ve hidrojen depolaması bu amaca ulaşmak için hayati bir rol oynar(Modisha ve diğ., 2019). Tüm hidrojen depolama malzemeleri arasında, NaBH_4 aşağıdaki avantajlarından dolayı büyük ilgi görmüştür: i) % 10,8'lik büyük teorik hidrojen depolama kapasitesi, ii) kararlılık, iii) depolanabilirlik, iv) hafif reaksiyon koşulları ve çevre dostu ürünlerin açığa çıkması, v) kendiliğinden ve ekzotermik süreç, vi) küçük hacimli ve hafif olmasıdır. NaBH_4 hidrolizi denklem 1 de verilmiştir(Lee ve diğ.,2019).



Katalizör, NaBH_4 'ün hidrolizinde önemli bir rol oynamaktadır. Ru(Huang ve diğ., 2012), Pt(Bai ve diğ., 2006), Pd (Guella ve diğ., 2006), Rh(Larichev ve diğ., 2010) destekli katalizörler gibi pahalı asal metaller daha önce olduğu gibi çoğunlukla NaBH_4 'ün hidrolizi için uygulanmaktadır. Ancak, asil metallerin yüksek maliyetli ve yetersiz bulunabilirliği göz önüne alındığında, Ni, Co, Fe gibi metal katalizörlere çok fazla odaklanılmıştır(Eckenhoff ve diğ., 2018). Farklı geçiş metalleri türleri arasında, Co ve bunlara karşılık gelen bileşikler, asil metalinkilerle karşılaştırılabilen üstün katalitik aktiviteleri nedeniyle geniş çapta incelenmiştir(İzgi ve diğ., 2020). NaBH_4 hidrolizinde; Co-Cu-B/ Al_2O_3 (Baytar ve diğ., 2019), Co-Cr-B/ Al_2O_3 (İzgi ve diğ., 2019), activated carbon-supported Co-Cr-B(Baytar, 2019), Ni-B(Ekinci ve diğ., 2020) ve Co-La-Mo-B(Ekinci, 2020) katalizörleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada NaBH_4 hidrolizinde kullanılmak üzere KNT destekli Co-Cr-B katalizörünün üretim parametreleri belirlenmiş ve sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. NaBH_4 hidrolizinde NaOH konsantrasyonu, NaBH_4 konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerin etkisi incelenmiştir. NaBH_4 hidrolizinin aktivasyon enerjisi ve kinetiği belirlenmiştir.

Materyal ve Metod (Material and method)

Materyal (Materials)

Deneylerde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup hiç bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Sodyum borhidrür(NaBH_4 , >%98) Merck firmasından temin edilmiştir. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Etanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, >%99.9) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde saf su kullanılmıştır.

Metod (Methods)

Karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörün sentezlenmesi (Synthesis of carbon nanotube supported Co-Cr-B catalyst)

KNT destekli Co-Cr-B katalizörü kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve detaylı bir şekilde aşağıda verilmiştir. Belirli miktarda KNT ve KNT'ün belli bir yüzdesi kadar(%5, %10, %15 ve %20) Co-Cr-B katalizörü için $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından gerekli miktarda madde alınarak 50 ml etanolde ultrasonik ses banyosunda yarım saat karıştırıldı. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı ve KNT metal karışımı, buz banyosuna bırakıldı. Gerekli miktarda NaBH_4 50 ml saf suda çözündürüldü ve azot ortamında KNT metal karışımı üzerine damla damla eklenerek KNT üzerinde Co-Cr-B indirgenmesi yapıldı. İndirgenme işlemi 0-5 °C aralığında gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizör süzülüp saf su ve etanol ile yıkanarak N_2 ortamında 80 °C de 6 saat kurutuldu. Elde edilen katalizör kapalı bir kapta hidroliz deneyleri için saklandı.

Katalizörün aktivitesinin belirlenmesi (Determination of the activity of the catalyst)

KNT destekli Co-Cr-B katalizörü sodyum borhidrür hidrolizinde, 30 °C de % 2,5 NaBH_4 'lik 10 ml çözelti ve 50 mg katalizör ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak en iyi NaOH konsantrasyonu

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildiriler arasından seçilmiştir.

(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)

belirlendi. Sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizörlerin etkisini belirlenecek olan deneysel çalışmalarda aşağıda verilen parametreler incelendi.

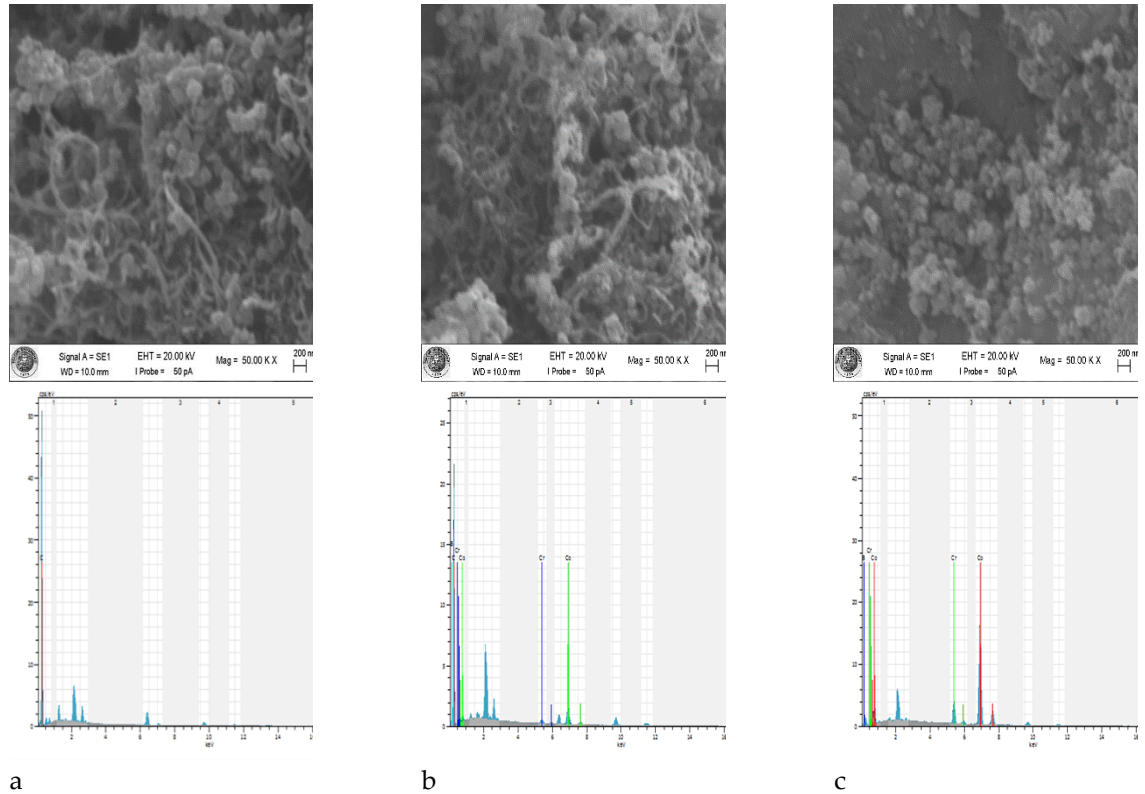
1. KNT/Co-Cr-B oranı(%5, %10, %15, %20)
2. NaOH konsantrasyonu (%0, %2, %5, %7,5, %10, %15),
3. NaBH₄ konsantrasyonu (%2.5, %5, %7, %10),
4. Katalizör miktarı (25, 50, 75, 100 mg)
5. Çözelti ortamı sıcaklığı (20, 30, 40, 50, 60 °C)

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

Katalizör karakterizasyonu (Catalyst characterization)

SEM

Destek malzemesi olarak kullanılan KNT, KNT destekli Co-Cr-B katalizörü(%15 Co-Cr-B yüklenmiş) ve Co-Cr-B katalizörün SEM ve EDX sonuçları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. SEM ve EDX Sonuçları; a-) KNT; b-) KNT destekli Co-Cr-B katalizörü; c-) Co-Cr-B katalizörü

Figure 1. SEM and EDX Results; a-) CNT; b-) CNT supported Co-Cr-B catalyst; c-) Co-Cr-B catalyst

Yapılan SEM analizleri ile KNT ve KNT destekli Co-Cr-B katalizörün sentezlendiği şekil 1’de gözlemlenmektedir. Ayrıca, EDX analizleri ile KNT’lerde bulunan elementlerde araştırılmıştır. KNT’lerin yapısında sadece karbon elementi tespit edilmiştir. KNT destekli Co-Cr-B katalizörün yapısında beklenildiği üzere C, Co, Cr ve B elementleri gözlemlenirken; Co-Cr-B de ise Co, Cr ve B gözlemlenmiştir.

BET

Destek malzemesi olarak kullanılan KNT, KNT destekli Co-Cr-B katalizörü(%15 Co-Cr-B yüklenmiş) ve Co-Cr-B katalizörün BET yüzey alanları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. BET yüzey alanları sonuçları

Table 1. BET surface areas results

Madde	BET Yüzey alanı(m ² /g)
KNT	137,5
KNT destekli Co-Cr-B	148,6
Co-Cr-B katalizörü	37,8

Çizelge 1’den Co-Cr-B katalizörün yüzey alanı KNT destekli katalizörlere göre daha küçük olduğu görülmektedir. Buda aktif olan metal yüzeyinin yüzey alanının arttığı ve dolayısıyla aktivitesinin artmasına neden olmaktadır ki bu da çalışmanın asıl amacına en önemli desteği vermektedir.

XRD

Destek malzemesi olarak kullanılan KNT, KNT destekli Co-Cr-B katalizörü(%15 Co-Cr-B yüklenmiş) ve Co-Cr-B katalizörlerin yapıları XRD ile belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir.

Şekil 2’den görüldüğü gibi $2\theta=31$ deki pik ise Cr-B varlığını göstermektedir. Hemmati ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada aynı sonuçları bulmuşlar(Hemmati ve diğ., 2013).

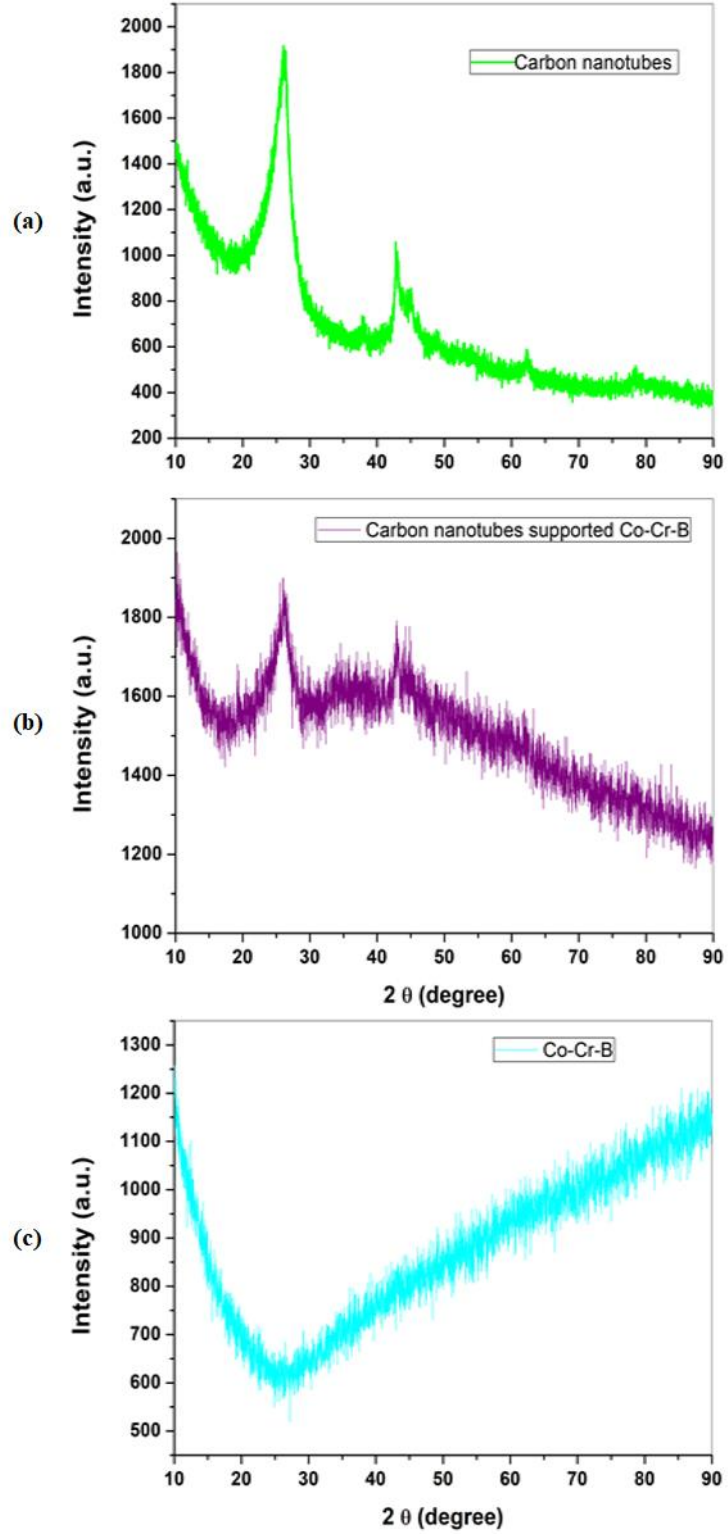
Şekil 2’den görüldüğü gibi $2\theta=25$ deki pik KNT varlığını göstermektedir. Huang ve arkadaşları da KNT’ün XRD analizlerinde aynı sonucu bulmuşlar(Huang ve diğ., 2008).

Şekil 2’den görüldüğü gibi Co-Cr-B katalizörün XRD sonucunda herhangi bir pik olmadığı ve sentezlenen Co-Cr-B katalizörün amorf yapıda olduğu görülmektedir. Fernandes ve arkadaşları sentezledikleri Co-Cr-B katalizörün XRD sonucun da aynı sonuçları elde etmişler(Fernandes ve diğ., 2009).

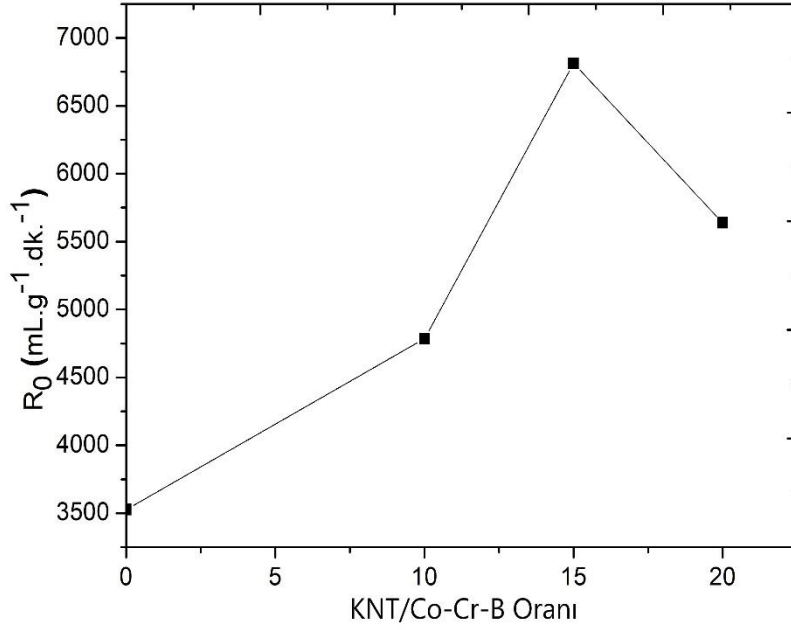
Sodyum Borhidrür Hidrolizi (Sodium Borohydride Hydrolysis)

Karbon nanotüp/metal oranı etkisi (Effect of carbon nanotube/metal ratio)

KNT/Co-Cr-B katalizör oranı(%5-20 Co-Cr-B yüklenmiş) etkisi; 10 ml çözelti %2,5 NaBH₄+%2 NaOH, 30 °C sıcaklıkta ve 50 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Hidrojen hızının % Co-Cr-B ile değişimi Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 2. XRD görüntüleri a) KNT, b) KNT-Co-Cr-B, c) Co-Cr-B
Figure 2. XRD images a) CNT, b) CNT-Co-Cr-B, c) Co-Cr-B



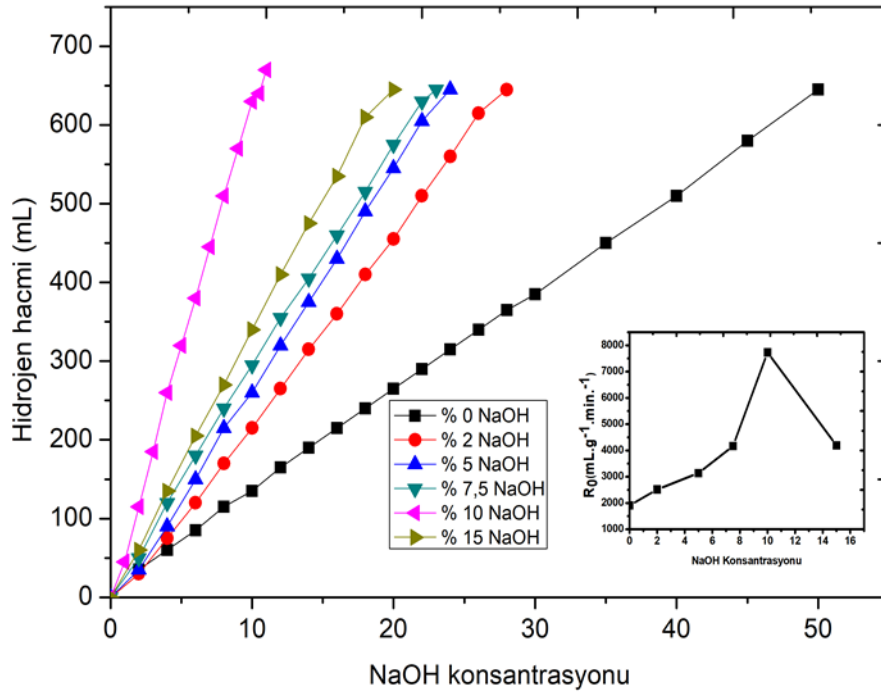
Şekil 3.Farklı mol fraksiyonları için hidrojen hacminin sıcaklık ile değişimi.

Figure 3. Variation of hydrogen volume with temperature for different mole fractions.

Şekil 3'ten NaBH₄ hidrolizinde desteksiz üretilen Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızının 3560 mlg⁻¹.dk.⁻¹ iken %15 Co-Cr-B yüklenmiş KNT katalizörün hidrojen üretim hızının ise 6600 mlg⁻¹.dk.⁻¹ olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni aktif olan Co-Cr-B katalizörünün destekli KNT ile yüzey alanının artması ve KNT yüzeyinde aktif bölgelerin artmasıdır. Baydaroğlu ve arkadaşları NaBH₄ hidrolizinde kullanmak için ürettikleri karbon siyahı destekli CoB katalizörün hidrojen üretim hızının 21540 mlg⁻¹.dk.⁻¹ ve desteksiz CoB katalizörün ise 5670 mlg⁻¹.dk.⁻¹ olduğunu bulmuşlardır (Baydaroğlu ve diğ.,). Şekil 3'ten KNT/Co-Cr-B yüzdesinin %5'ten %15'e artarken hidrojen üretim hızının arttığı ve %15 de maksimum değere vardığından sonra hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni Co-Cr-B miktarı arttıkça KNT yüzeyinde ve gözeneklerde çok tabakalı katalizör katmanları olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, KNT yüzeyinde Co-Cr-B tabakaları üst üste geldiği düşünülmektedir.

NaOH Etkisi (NaOH Effect)

Sodyum borhidür çözeltileri kendi pH değerlerinde kararlı olmayıp kendiliğinden yavaş yavaş bozunma eğilimindedirler. Sodyum borhidür çözeltilerini kararlı hale getirmek için çözeltinin pH'nı yüksek tutulması için çözelti ortamına NaOH ilave edilmiştir. Çözelti ortamındaki NaOH konsantrasyonu %0 - %15 arasında değiştirilerek NaBH₄ hidrolizinde en etkin konsantrasyon belirlenmiştir. Sodyum borhidür hidrolizinde elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiş olup bu grup çalışmada 30 °C derecede 10 ml çözelti ve %2,5 NaBH₄ içeren çözeltiye 50 mg katalizör konularak elde edilen H₂ hacminin zamanla değişimi belirlenmiştir. Aynı şekil üzerinde NaOH konsantrasyonu H₂ başlangıç üretim hızına karşı değişim grafiği verilmiştir



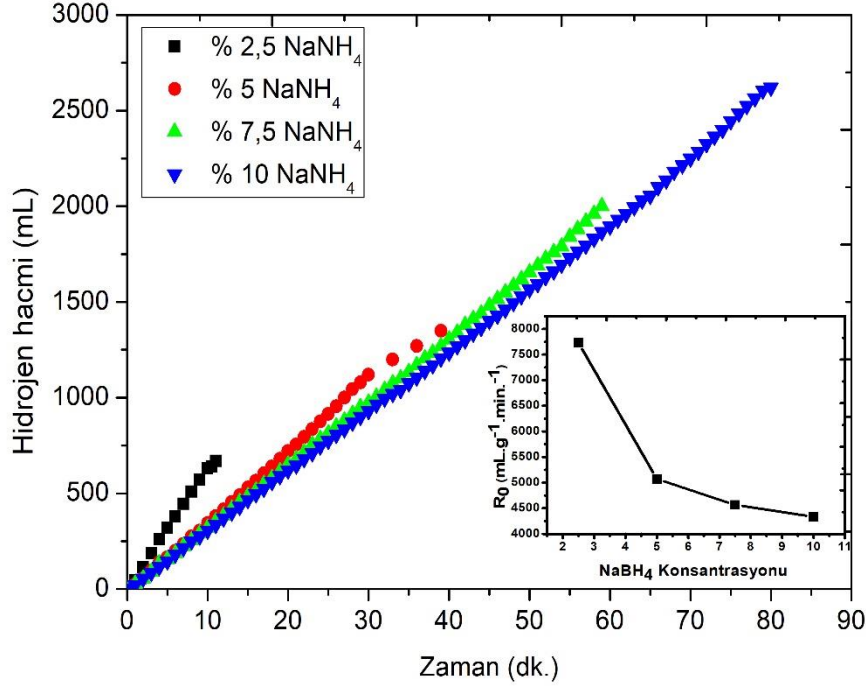
Şekil 4. Farklı NaOH konsantrasyonları için hidrojen hacminin zamanla değişim grafiği

Figure 4. Time graph of hydrogen volume for different NaOH concentrations

Şekil 4’de görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu %0 den % 10 ye artmasıyla H₂ üretim hızında artış olurken NaOH konsantrasyonu %10 den fazla olduğunda ise H₂ üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında fazla miktarda bulunan NaOH’ın NaBH₄ hidrolizine yan ürünün olan NaBO₂ sudaki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Dolayısıyla çözeltideki NaBO₂ çökecek ve katalizörün aktif bölgelerini bloke ederek H₂ üretim hızını azaltacaktır (Baytar, 2018).

NaBH₄ konsantrasyonu etkisi (Effect of NaBH₄ concentration)

Sodyum borhidrür hidrolizinde hidrojen elde edilirken en önemli parametrelerden bir tanesinde çözelti ortamında sodyum konsantrasyonu arttıkça katalizörlerin aktifliğinin davranışdır. Bu amaçla 10 ml çözelti de 0,25–100 mg aralığında NaBH₄ çözeltileri hazırlanarak 50 mg KNT destekli Co-Cr-B katalizör , %10 NaOH ve 30 °C derece sıcaklık varlığında elde edilen hidrojen hacimleri zamanla değişimi Şekil 5’te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı sodyum borhidrür konsantrasyonuna karşı hidrojen başlangıç üretim grafiğide verilmiştir.



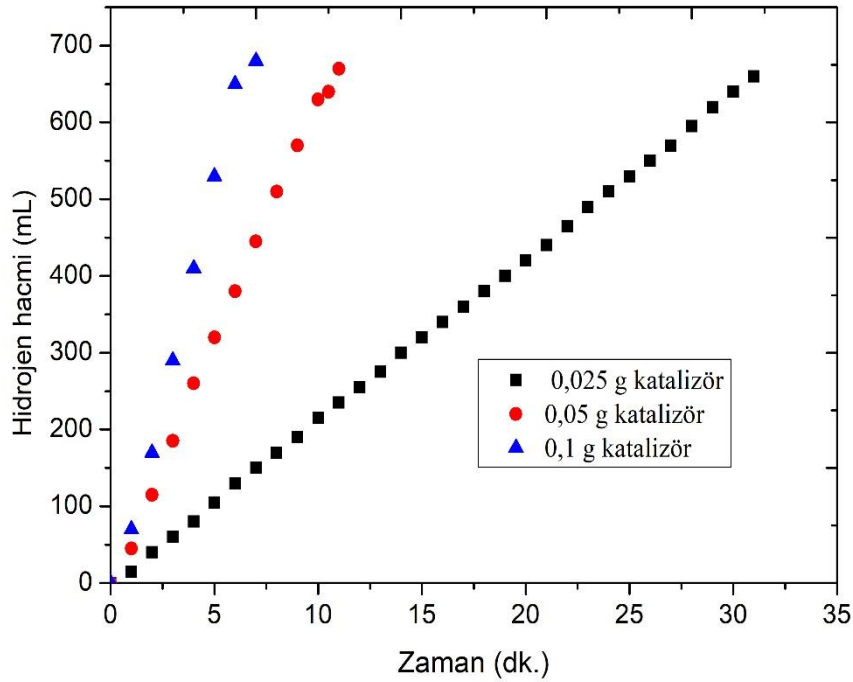
Şekil 5. Farklı NaBH₄ konsantrasyonları için zamanla hidrojen hacminin değişim grafiği

Figure 5. Graph of change of hydrogen volume over time for different NaBH₄ concentrations

Şekil 5'te görüldüğü gibi NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça H₂ başlangıç üretim hızı azalmaktadır. Özellikle NaBH₄ konsantrasyonu % 0,25 olduğunda H₂ üretim hızında çok ciddi bir azalma söz konusudur. Bu durumun muhtemel nedeni NaBH₄ ve NaBH₄'ün hidrolizindeki yan ürün olan NaBO₂'ün sudaki çözünürlüklerinin sınırlı olmasıdır. Bu durumun bir diğer nedeni ise çözelti ortamında bulunan NaBH₄ 'ün ve NaBO₂ konsantrasyonun yüksek olması sonucu çözelti viskozitesinin artması buda çözelti ortamında bulunan NaBH₄ katalizör yüzeyine olan kütle transferini yavaşlatmaktadır.

Katalizör miktarı etkisi (Effect of amount of catalyst)

Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan en önemli etken olan katalizör miktarını belirlemek için, kullanılan katalizör miktardan farklı KNT destekli Co-Cr-B katalizörlerinin 30 °C derecede 10 ml çözelti de %2,5 NaBH₄, %10 NaOH ortamında 0,025, 0,050 ve 0,1 g katalizör miktarlarının elde edilen hidrojen hacmi ile değişim grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Aynı grafik üzerinde hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimiyle aynı şekil üzerinde verilmiştir.



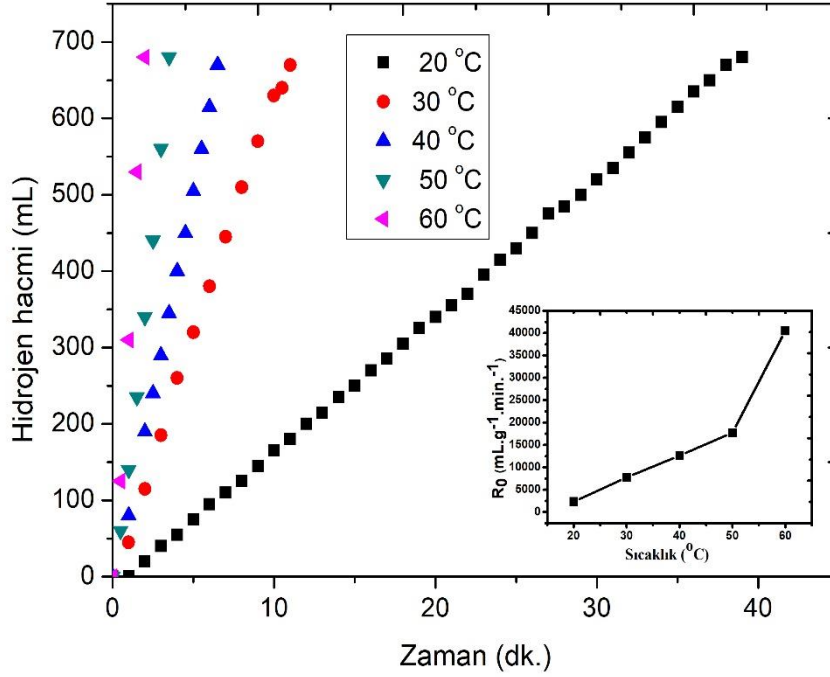
Şekil 6. Farklı katalizör miktarlarının zamanla elde edilen hidrojen hacmi değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimi

Figure 6. The change of hydrogen volume obtained by different catalyst amounts over time and the change of catalyst amount of hydrogen initial production rate

Şekil 6'da görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça H₂ başlangıç üretim hızında artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni katalizör miktarının artmasıyla birlikte katalitik yüzeylerin artmasıdır. Bu sonuçla sodyum borhidrür hidrolizinin katalizörün kontrollü olduğunu göstermektedir.

Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)

Sodyum bor hidrür hidrolizinde sıcaklık etkisi 20, 30, 40, 50 ve 60 °C derece sıcaklıklarda, 10 ml çözelti %2,5 NaBH₄, %10 NaOH ve 50 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Farklı sıcaklık zaman ile elde edilen H₂ hacminin değişimi Şekil 7'de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde H₂ başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişim grafiğide verilmiştir.



Şekil 7. Farklı sıcaklık da zaman ile elde edilen H₂ hacmin değişimi ve H₂ başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişimi

Figure 7. Change of H₂ volume obtained with time at different temperatures and variation of H₂ initial production rate with temperature

Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça sodyum bor hidrür hidrolizinde elde edilen H₂ hacminde ciddi bir artış olmaktadır. Şekil 7’de görüldüğü gibi 0,25 mg NaBH₄ hidrolizinde 20 °C de 5.dk da 75 ml elde edilirken 40 °C de 505 ml H₂ gazı elde edilmiş ve 60 °C de ise 2.dk ‘da reaksiyon tamamen gerçekleşmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın artması sonucu reaksiyon süresini ciddi anlamda kısaltmaktadır.

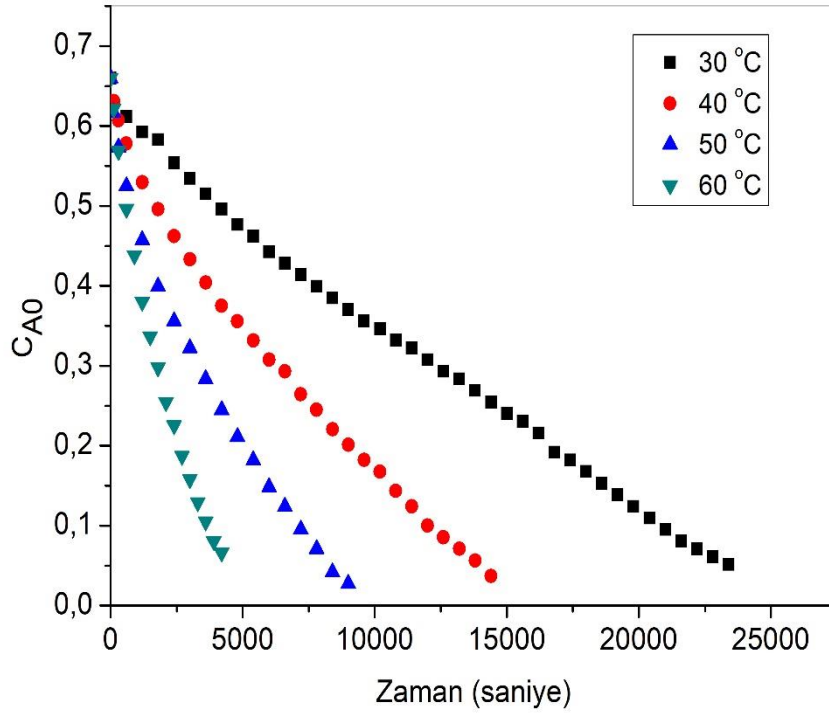
Farklı sıcaklıklarda herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünü ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesi de reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir. Bu nedenle öncelikle farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerini belirlemek üzere n. derecede bir reaksiyon baz alınmış olup bu reaksiyona ait reaksiyon hız sabiti aşağıda verilen eşitlikle belirlenmiştir.

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A_0}^{n-1}} \right) = kt \quad 1$$

Eşitlik 1 düzenlenirse Eşitlik 2 elde edilir.

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{c_{A_0}^{n-1}} \quad 2$$

Eşitlik 2’ye göre $\frac{1}{c_A^{n-1}}$ karşın t grafiğinde eğimden reaksiyon hız sabiti k farklı sıcaklıklar için bulunur. Fakat bu eşitlik uygulanırken n değerleri o şeklide seçilir ki regresyon katsayısı 1’e yakın olana kadar değiştirilir. En uygun n değeri belirlendikten sonra elde edilen eğrinin eğiminden k bulunur.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda zamanla oluşan CA₀ konsantrasyonu

Figure 8. CA₀ concentration over time at different temperatures.

Şekil 8’de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Yukarıdaki prosedür dahilinde en uygun hız derecesi 0.2 olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan hız sabitleri Çizelge 2’de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan bu hız sabitleri aşağıda verilen arhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

Çizelge 2. Kinetik parametreleri

Table 2. Kinetic parameters

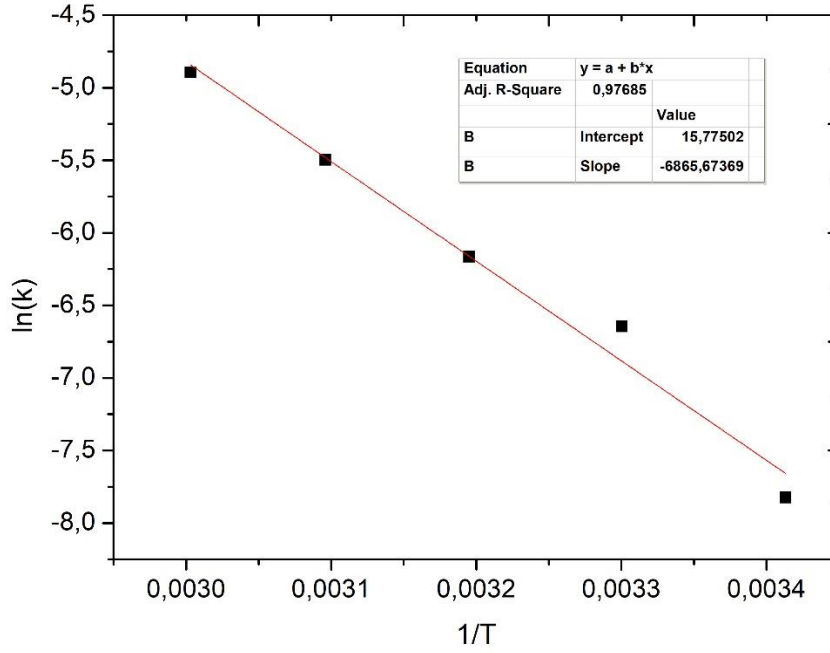
Sıcaklık(T)	k	n	E
20	0,0004	0,2	55886,8
30	0,0013		
40	0,0021		
50	0,0041		
60	0,0075		

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad 3$$

Eşitlik lineerleştirildiğinde Eşitlik 4 elde edilir.

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad 4$$

Eşitlik 4’e göre $\ln(k)-1/T$ grafiği(Şekil 9) çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden NaBH₄’ün KNT destekli Co-Cr-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 55,88 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bu değer çok düşük bir değer olup katalizörün aktivitesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 9. Arrhenius grafiği

(Figure 9. Arrhenius graph)

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada NaBH_4 'ün hidrolizinde kullanılmak için KNT destekli Co-Cr-B katalizörü hazırlanmıştır. Sentezlenen KNT destekli Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı $6600 \text{ mlg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ iken desteksiz Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı ise $3560 \text{ mlg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Co-Cr-B katalizörünün KNT yüzeyine tutulmasıyla aktivitesinin yaklaşık olarak 2 kat arttığı belirlenmiştir. KNT destekli Co-Cr-B katalizörün NaBH_4 hidrolizinde kullanılmasında; KNT/Co-Cr-B oranı, NaOH konsantrasyonu, NaBH_4 konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. %15 Co-Cr-B yüklenmiş katalizörün hidrojen üretim hızının daha iyi olduğu belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızının NaOH konsantrasyonunun %10 olduğunda en iyi olduğu tespit edilmiştir. Artan NaBH_4 konsantrasyonu ile hidrojen üretim hızının azalırken artan katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızının arttığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ile hidrojen üretim hızının çok ciddi şekilde arttığı belirlenmiştir. NaBH_4 hidrolizinin KNT destekli Co-Cr-B katalizör varlığında bozunma kinetiğinin 0.2 olduğu ve aktivasyon enerjisinin ise $55,88 \text{ kJ/mol}$ olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre KNT destekli Co-Cr-B katalizörü NaBH_4 'ün PEMFC mobil sistemlerinde kullanılabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Siirt Üniversitesi Bilim Araştırma Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. (Proje numarası. 2017-SİÜFEB-27).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B., 2006, "Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH_4 solution", *Materials Letters*, Vol. 60(17-18), pp. 2236-2239.

- Baytar, O., İzgi, M.S., Horoz, S., Şahin, Ö., Nar, S., 2019, "Al₂O₃ supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al₂O₃) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions", *Dig J Nanomater Biostruct*, Vol.14(3), pp. 673-681.
- Baytar, O., 2018, "Investigation of high-activity activated carbon-supported Co-Cr-B catalyst in the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride", *Acta Chimica Slovenica*, Vol. 65(2), pp. 407-415.
- Baydaroglu, F., Özdemir, E., Hasimoglu, A., 2014, "An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.39(3), pp:1516-1522.
- Demirci, U.B., Miele, P., 2014, "Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of NaBH₄ and NH₃BH₃", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.16(15), pp. 6872-6885.
- Deonikar, V.G., Rathod, P. V., Pornea, A.M., Puguan, J.M.C., Park, K., Kima, H., 2020, "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a Cu and Mo promoted Co catalyst", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.86, pp. 167-177.
- Eckenhoff, W.T., 2018, "Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 373, pp. 295-316.
- Ekinci, A., Cengiz, E., Kuncan, M., Şahin, Ö., 2020, "Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of Ni-B catalyst and in the case of microwave application", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45(60), pp. 34749-34760.
- Ekinci, A., 2020, "Hydrogen Generation by Hydrolysis of NaBH₄ with Efficient Co-La-Mo-B Catalyst for PEM Fuel Cells", *Kinetics and Catalysis*, Vol.61(4), pp. 589-594.
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., 2009, "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.92, pp.68-74.
- Guella, G. C., Patton, Z.B., Miotello, A., 2006, "New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from ¹¹B NMR measurements", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.110(34), pp. 17024-17033.
- Hemmati, J.C., Ocelík R.V., De Hosson, J.Th.M., 2013, "Electron microscopy characterization of Ni-Cr-B-Si-C laser deposited coatings", *Microsc Microanal.*, Vol. 19(1), pp. 120-131.
- Huang, Y.H., Su, C.C., Wang, S.L., Lu, M.C., 2012, "Development of Al₂O₃ carrier-Ru composite catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ hydrolysis", *Energy*, Vol.46(1), pp. 242-247.
- Huang, Y., Wang, y., Zhao, R., Shen, P.K., Wei, Z., 2008, "Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts", *international journal of hydrogen energy*, Vol.33, pp.7110-7115.
- İzgi, M.S., Baytar, O., Şahin, Ö., Kazıcı H.Ç., 2020, "CeO₂ supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45(60), pp. 34857-34866.
- İzgi, M.S., Baytar, O., Şahin, Ö., Horoz S., 2019, "Studies on catalytic behavior of Co-Cr-B/Al₂O₃ in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol.14(4), pp.1005-1012.
- Lee, J., Shin, H., Choi, S. K., Lee, J., Choi, J.Y., Yu, H.K., 2019, "Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH₄) dehydrogenation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44(5), pp. 2943-2950.
- Larichev, Y.V., Netskina, O.V., Komova, O.V., Simagina, V.I., 2010, "Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35(13), pp. 6501-6507.
- Modisha, M.P., Ouma, N.M.C., Garidzirai, R., Wasserscheid, P., Bessarabov, D., 2019, "The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers", *Energy & fuels*, Vol. 33(4), pp. 2778-2796.